

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-060288  
(43)Date of publication of application : 05.03.1996

---

(51)Int.Cl. C22C 33/02  
B22F 3/02  
C22C 38/00  
C22C 38/00  
C22C 38/06  
H01F 1/22

---

(21)Application number : 06-212185 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD  
(22)Date of filing : 12.08.1994 (72)Inventor : YAMASHITA OSAMU  
UEDA MASAMI

---

## (54) PRODUCTION OF SENDUST SINTERED ALLOY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the fluidity and libricity of powder at the time of molding and to improve the molding cycle and the dimensional precision of the molded body by using a specified binder and suppressing the reaction with Fe-Al-Si alloy powder.

CONSTITUTION: Fe-Al-Si alloy powder subjected to heat treatment in the temp. range of 300 to 800° C in a vacuum or in an inert gas is added with a binder constituted of polyvinyl alcohol, methylcellulose or polyacrylamide individually or a mixture of two kinds by 0.1 to 2.0wt.% and 20 to 50wt.% water, which is kneaded and stirred to form into a slurry shape. Next, this slurry is formed into a granulated powder having 20 to 400 $\mu$ m average grain size by a spray dryer device. Moreover, this granulated powder is molded, is thereafter degreased in a hydrogen air current and is sintered in a vaccum or in an inert gas. Thus, the sendust sintered alloy with a thick or complicated shape having  $\geq$ 10mm thickness can be produced with high accuracy.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-60288

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 22 C 33/02 N  
B 22 F 3/02  
C 22 C 38/00 303 T B 22 F 3/ 02 M  
H 01 F 1/ 22

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-212185  
(22)出願日 平成6年(1994)8月12日

(71)出願人 000183417  
住友特殊金属株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号  
(72)発明者 山下 治  
大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住  
友特殊金属株式会社山崎製作所内  
(72)発明者 植田 雅己  
大阪府吹田市南吹田2丁目19番1号 住友  
特殊金属株式会社吹田製作所内  
(74)代理人 弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 センダスト系焼結合金の製造方法

(57)【要約】

【目的】 合金粉末とバインダーとの反応を抑制し、焼結体中の残留酸素量、残留炭素量を低減させるとともに、成形時の粉体の流動性、潤滑性を向上させて、成形体の寸法精度の向上及び生産性の向上を図り、厚肉形状や複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するセンダスト系軟質磁性材料の製造方法の提供。

【構成】 热処理して歪み取りしたセンダスト系合金粉末にポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと水とかなるバインダーを添加、混練してスラリー状となし、0°C~10°Cの低温で攪拌したスラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度20μm~400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて、成形、脱脂、焼結することにより、バインダーと滑剤の効果により優れた潤滑性とも相まって、粉体の流動性が格段に向上し、成形サイクルが向上するとともに、成形体密度を低下させることもなく、成形体密度のバラツキが少なく焼結後の寸法精度にも優れる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空中もしくは不活性ガス中にて300°C~800°Cの温度範囲で熱処理したFe-Al-Si系合金粉末に、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものを0.1~2.0wt%と20~50wt%の水からなるバインダーを添加、混練、攪拌してスラリー状となし、該スラリーをスプレードライヤー装置により平均粒径20~400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて、成形後に水素流気中で脱脂を行い、さらに真空中もしくは不活性ガス中で焼結する粉末冶金法にて焼結合金を得ることを特徴とするセンダスト系焼結合金の製造方法。

【請求項2】 スラリーを0°C~10°Cの温度に冷却された状態で攪拌することを特徴とする第1項記載のセンダスト系焼結合金の製造方法。

【請求項3】 成形体を水素流気中で300°C~800°Cの温度で脱脂することを特徴とする第1項記載のセンダスト系焼結合金の製造方法。

【請求項4】 焼結体を300°C~600°Cにて均一化処理することを特徴とする第1項記載のセンダスト系焼結合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、粉末冶金法によりセンダスト系焼結合金を製造する方法に係り、特に、Fe-Al-Si系合金粉末に特定のバインダーを添加混練してスラリーとなし、これをスプレードライヤー装置により平均粒径20~400μmの造粒粉となすことにより、成形時の粉体の流動性、潤滑性を向上させて、成形サイクルの向上、成形体の寸法精度を向上させ、厚み10mm以上の厚肉形状やヨークなどの複雑形状のセンダスト系焼結合金を提供することができるセンダスト系焼結合金の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、家電製品を始めコンピューターの周辺機器や変圧器その他の電気機器の鉄心あるいはヨーク材、さらに磁気ヘッドのコアとして種々の軟質磁性材料が使用されており、そして複雑形状化、小型化、軽量化とともに高性能化が求められている。現在の代表的な軟質磁性材料としては、Mn-Zn、Ni-Znフェライトなどのソフトフェライト、Fe-Niを主成分とするパーマロイ、Fe-Al-Si系のセンダスト、さらにFe-Co系のパーメンジュールなどが挙げられる。

【0003】 上記の中でも、センダスト系合金は保磁力が極めて低く、初磁化率が大きく、しかも高い飽和磁束密度をもち、他の軟質磁性材料に比べて磁気特性が格段に優れているにもかかわらずセンダスト合金特有の脆弱さのために、用途は主に磁気ヘッドのコアもしくは圧粉磁心に限定されており、使用量も比較的少ない状況である。

2

【0004】 すなわち、センダスト系高透磁率材料は保磁力が0.04(Oe)と極めて低く、また初磁化率が最大で30000を越え、しかも高い飽和磁束密度11000(G)を持つ極めて優れた磁気特性を有するにもかかわらず、硬くて、非常に脆い合金であり、鋳造、冷間圧延、切断加工が困難であるために、大型部品としては粉碎して圧粉する圧紛磁心に自ずと限定されていた。

## 10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来、センダスト系合金は、所定の形状体を作製するためにNi、Moなどの元素を添加して加工性を向上させたり、金属射出成形法(MIM)の適用も行われているが、いずれも磁気特性を劣化させる。また、金属射出成形法では、寸法形状が大きくなると、焼結時の収縮率が大きくなるために、ワレを生じたり、脱脂時にフクレが起こるために、特に厚み10mm以上の厚肉形状で複雑形状で寸法精度の優れる製品を得るのが困難だった。

20 【0006】 特に、センダスト系合金の成形性を改良するために、所定の成分よりFeを25%少なくして溶解し、これを粉碎して、これに不足分のFe粉末を添加すると、Fe粉末がバインダーの役目をして圧延を可能にし、圧延後焼き鈍しと圧延を繰り返して薄板を作製する方法も提案された。しかし、ある程度の成形性は向上できるものの、その改善にも限界があり、近年要求される厚さが10mm以上の厚肉形状やヨーク等のごとき複雑形状の成形は依然困難であった。

【0007】 また、上記の金属射出成形法による成形においても、材料は軟質磁性材料のケイ素鋼であるが、カッピング剤を添加してバインダー添加量を減らし、焼結後の残留炭素量と残留酸素量を減らし、磁気特性の向上を図る方法(特開平1-212702~212706)が提案されているが、この手法でも厚肉形状や複雑形状の焼結体を作製するのは困難であった。

【0008】 一方、バインダーとしてポリビニルアルコールは、焼結フェライトなどの酸化物の製造に用いられ、例えば、フェライトの仮焼粉をポールミルにて平均粒度1μm程度まで湿式粉碎した後、ポリビニルアルコールなどのバインダーを0.6~1.0wt%を加え、スプレードライヤーによって50~100μmの造粒粉を作製し、該造粒粉を成形し焼結する方法などが行われているが、それらはいずれも成形後大気中で脱脂するために、バインダーは燃焼してしまい、焼結後に焼結体中に炭素はほとんど残留しないので有効である。

【0009】 ところが、この発明の対象とするセンダスト焼結合金の場合は、焼結を真空もしくは不活性ガス中で行う必要があるために、最適な脱脂条件で処理しなければ、当然焼結体中に酸素及び炭素が残留し、焼結密度が低下すると同時に磁気特性も劣化するので、容易には

前述のフェライトの製造法を適用できない。

【0010】このようにセンダスト系の合金の製造方法において、センダスト合金の加工性を改良したり、さらに金属射出成形法により成形方法を改良した試みが提案されているが、いずれの方法によつても近年要求されるような厚さが10mm以上の厚肉形状やヨーク等のごとき複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するセンダスト系軟質磁性材料を製造するのは困難であった。

【0011】この発明は、粉末冶金法によりセンダスト系の焼結合金を製造する方法において、合金粉末とバインダーとの反応を抑制し、焼結体中の残留酸素量、残留炭素量を低減させるとともに、成形時の粉体の流動性、潤滑性を向上させて、成形体の寸法精度の向上及び生産性の向上を図り、厚さが10mm以上の厚肉形状やヨーク等のごとき複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するセンダスト系軟質磁性材料の製造方法の提供を目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】発明者らは、センダスト合金粉末とバインダーとの反応を抑制でき、焼結体の残留酸素量、残留炭素量を低減させる方法を種々検討した結果、バインダーとして少量のポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと水からなるバインダーを用いることにより、スプレー造粒工程においてセンダスト合金粉末とバインダーとの反応を抑制することができ、焼結後の焼結体中の残留酸素量、残留炭素量を大幅に低減できることを知見した。

【0013】すなわち、上記バインダーが、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドそれぞれが単独の場合、その添加量を2.0wt%以下でスプレー造粒しても、成形時に金型へ粉末供給するためのフィーダー内における振動にも十分耐えられる程度の粒子間結合力と、十分な流動性及び成形体強度を得ることができること、それらバインダーの2種類を複合した場合、その量を1.5wt%としても上記と同様な作用効果が得られること、さらに必要に応じて使用する滑剤も0.3wt%以下と極少量でよく、従来の金属射出成形の場合の約10wt%の添加量に比べてバインダー量を大幅に低減できることを知見した。

【0014】使用するセンダスト系合金粉末は、一般には溶解・粉化法、アトマイズ法によって作製されるが、これらの粉末粒子は粒内部あるいは表面にかなり歪みエネルギーを蓄えており、この歪みのために、造粒後、バインダーと金属粉末の界面との間で電気2重層が形成されやすくなり、造粒粉の静電気により流動性を極度に低下させる。このため造粒前に粉末歪みを除去する熱処理工程、すなわち、真空中もしくは不活性ガス中にて300°C~800°Cの温度範囲で熱処理を施すことにより、流動性の優れた造粒粉ができるることを知見した。

【0015】またセンダスト系合金粉末と上記のバインダーとを添加、混練してスラリーを作製する工程で、水とセンダスト系合金粉末との酸化反応を極力防止するために0°C~10°Cに冷却してスラリー攪拌することにより酸化反応を大幅に防止できることを知見した。さらに水素中で脱脂することにより、バインダーをほとんど除去するために、脱脂後の焼結は引き続きそのまま昇温することにより進行させることができ、焼結密度も向上することを知見した。

【0016】センダスト系合金粉末と上記のバインダーとを添加、混練して10°C以下の低温でスラリー状となし、該スラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度が20μm~400μmになるようにして得られた造粒粉を用いて成形することにより、造粒粉は十分な結合力を有し、バインダーと滑剤の効果による優れた潤滑性とも相まって、粉体の流動性が格段に向上し、成形体密度のバラツキや成形機の寿命を低下させることもなく、焼結後の寸法精度にも優れ、厚肉形状や複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するセンダスト系焼結合金が効率よく得られることを知見し、この発明を完成した。

【0017】すなわち、この発明は、熱処理などにより歪み取りしたセンダスト系合金粉末に、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと0.1~2.0wt%と20~50wt%の水からなるバインダーを添加、混練した後、0°C~10°Cの温度で攪拌してスラリー状となし、該スラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度が20μm~400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて、成形後に水素流気中で脱脂を行い、さらに真空中もしくは不活性ガス中で焼結後、均一化熱処理して歪みを除去して焼結合金を得ることを特徴とするセンダスト系焼結合金の製造方法である。

【0018】この発明において、対象とするセンダスト系合金の組成は、Si 6~12wt%、Al 3~10wt%、残部Feとする基本組成を有するものであり、焼結後の磁気特性の向上及び焼結密度の向上のために、微量のCu、Co、Ni、Cr、S、W、V、Nb、P、As、Ta、Bi、Sn、Ti、Pb、B、Caなどを添加することもできる。すなわち、センダスト系合金粉末としては、所要組成からなる単一の合金を粉碎した粉末や、例えばFe-Al合金とFe-Si合金のように異なる組成の合金を粉碎した後、混合して所要組成の調整した粉末、あるいはヒステリシス損失、初透磁率、製造性を改善するため添加元素を加えたものなど、公知のセンダスト系合金粉末を用いることができる。

【0019】センダスト系合金粉末の製造方法も、溶解・粉化法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法などの公知の方法を適宜選定することができる。しかしこれらの粉末は、作業段階で粉末粒子に急冷、衝撃あるいは磁化などにより内部歪みまたは表面歪みが加わっているため

に、これら粉末に直接バインダーなどを添加して造粒すると、バインダーと金属粉末との界面に電気二重層が形成され、静電気により造粒後の造粒粉の流動性が著しく低下する。このために造粒前に粉末の歪みを除去する熱処理工程を取り入れる必要がある。真空中もしくは不活性ガス中での熱処理温度は、300°C未満では歪み取りが十分なく、800°Cを越える温度では粉末の一部が溶着し始めるので、熱処理温度は300°C~800°Cの温度が好ましい。

【0020】また、センダスト系の合金粉末の粒度は特に限定しないが、合金粉末の平均粒径が1μm未満では大気中の酸素あるいはバインダー及び水と反応して酸化しやすくなり、焼結後の磁気特性を低下させる恐れがあるため好ましくなく、さらに、15μmを越える平均粒径では粒径が大きすぎて焼結密度が95%程度で飽和し、該密度の向上が望めないため好ましくない。よって、合金粉末の粒度は1~15μmの平均粒径が好ましい範囲である。特に好ましくは1~5μmである。

#### 【0021】バインダー

この発明において、合金粉末をスラリー状にするために、添加するバインダーには、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものに水を添加したものを用いる。バインダーとして、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドのそれぞれが単独の場合、その添加量が0.1wt%未満では、成形前の給粉時に造粒粉が壊れるとともに粉体の流動性が著しく低下し、また2.0wt%を越えると、焼結体における残留酸素量と残留炭素量が増加して透磁率が低下すると同時に焼結体が変形しやすくなるので、0.1wt%~2.0wt%の含有量がこれらの点で好ましい。これらのバインダーを2種類複合して用いる場合の含有量も、上記の各バインダーを単独で用いる場合と同様に、0.1wt%未満では造粒粉内の粒子間の結合力が弱く、成形前の給粉時に造粒粉が壊れるとともに粉体の流動性が著しく低下し、また1.5wt%を越えると焼結体における残留酸素量と残留炭素量が増加して透磁率が低下すると同時に焼結体が変形しやすくなるので、0.1wt%~1.5wt%の含有量が好ましい範囲である。

【0022】この発明において、原料粉末とバインダーの混合スラリー中に添加する水の含有量は、20wt%未満では、合金粉末とバインダーとを混練したスラリーの濃度が高くなつて、粘度が増加しすぎるため、該スラリーを後述する攪拌機からスプレードライヤー装置まで供給することができず、また、50wt%を越えるとスラリー濃度が低くなりすぎ、攪拌機内及び攪拌機のスラリー供給パイプ内で沈殿が起こり、供給量が不安定になるとともにスプレードライヤー装置によって得られる造粒粉の平均粒度が20μm未満となり、さらに粒度にバラツキを生じるため、20wt%~50wt%が好まし

い範囲である。さらに好ましくは、30wt%~40wt%の範囲である。水としては、センダスト系合金粉末との反応を極力抑制するために、脱酸素処理した純水、あるいは窒素などの不活性ガスでバーリング処理した水を用いることが望ましい。また、バインダー添加後のスラリー攪拌は、チラーなどで0°C~10°Cに冷却して、低温で行う方が合金粉末と水との酸化反応をより抑制することができ、10°Cを越える水温では、センダスト合金粉末と水との酸化反応が急激に促進されて酸素量が増大するので好ましくない。

【0023】また、上述したバインダーにグリセリン、ワックスエマルジョン、ステアリン酸、フタル酸エステル、ペトリオール、グライコールなどの分散剤・潤滑剤のうち少なくとも1種を添加するか、あるいはさらに、n-オクチルアルコール、ポリアルキレン誘導体、ポリエーテル系誘導体などの消泡剤を添加すると、スラリーの分散性、均一性の向上及びスプレードライヤー装置中での粉化状態が良好になり、気泡が少なく、滑り性、流動性にすぐれる球形の造粒粉を得ることが可能になる。なお、分散剤・潤滑剤を添加する場合は、0.03wt%未満の含有量では造粒粉を成形後の離型性改善に効果がなく、また0.3wt%を越えると焼結体における残留炭素量と酸素量が増加して保磁力が増加して磁気特性が劣化するので、0.03wt%~0.3wt%の含有量が好ましい。

#### 【0024】造粒方法

この発明において、合金粉末に上述したバインダーを添加、混練したスラリーは、スプレードライヤー装置によって造粒粉にする。まず、スプレードライヤー装置を用いた造粒粉の製造方法を説明すると、スラリー攪拌機からスラリーをスプレードライヤー装置に供給する、例えば、回転ディスクの遠心力で噴霧したり、加圧ノズル先端部で霧状に噴霧され、噴霧された液滴は、加熱された不活性ガスの熱風によって瞬時に乾燥されて造粒粉となり、回収部内の下部に自然落下する。

【0025】スプレードライヤー装置の構成としては、上記のディスク回転型、加圧ノズル型のいずれでもよいが、特に微粉末のセンダスト系合金粉末は非常に酸化しやすいために、装置のスラリー収納部分あるいは造粒粉の回収部分を不活性ガスなどで置換でき、かつその酸素濃度を常時3%以下に保持できる密閉構造であることが好ましい。

【0026】また、スプレードライヤー装置の回収部分の構成としては、回転ディスクあるいは加圧ノズルより噴霧された液滴を瞬時に乾燥するために、回転ディスクの近傍あるいは加圧ノズルの上方に加熱された不活性ガスを噴射する噴射口を配置し、また、回収部内の下部に、噴射されたガスを回収部外へ排出する排出口を設けるが、その際、予め装置外部あるいは装置に付属された加熱器で所要温度に加熱された不活性ガスの温度を低下

させないように、上記噴射口を不活性ガスの温度に応じた温度、例えば60～150℃に保持することが好ましい。

【0027】すなわち、不活性ガスの温度が低下すると、噴霧された液滴を短時間で十分乾燥することができなくなるため、スラリーの供給量を減少させなければならず能率が低下してしまう。また、比較的大きな粒径の造粒粉を作る場合は、回転ディスクの回転数あるいは加圧ノズルの圧力を低下させるが、その際に不活性ガスの温度が低下していると、噴霧された液滴を十分乾燥することができないので、結果としてスラリーの供給量を減少させることにより、大きな粒径の造粒粉を得る場合には極端に能率が低下することになる。従って、予め加熱された不活性ガスの温度をそのまま維持しながら回収部内へ送り込むには、噴射口の温度を60～150℃に保持することが好ましく、特に100℃前後が最も好ましい。

【0028】また、不活性ガスの噴射口と排出口の温度差が小さい場合も処理能率が低下する傾向があるので、排出口の温度は50℃以下、好ましくは40℃以下、特に好ましくは常温に設定することが望ましい。不活性ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガスが好ましく、加熱温度は60～150℃が好ましい。

【0029】造粒粉の粒度は、スプレードライヤー装置へ供給するスラリーの濃度や、その供給量、あるいは回転ディスクの回転数または加圧ノズルの圧力によって制御することができるが、造粒粉の平均粒径が20μm未満では、造粒粉の流動性がほとんど向上せず、また、平均粒径が400μmを越えると、粒径が大きすぎて成形時の金型内への充填密度が低下するとともに成形体密度も低下し、ひいては、焼結後の焼結体密度の低下をきたすこととなるため好ましくなく、よって、造粒粉の平均粒径は20～400μmに限定する。特に好ましくは50～200μmである。また、ふるいによりアンダーカット、オーバーカットを行うことにより、さらに極めて流動性に富んだ造粒粉を得ることができる。さらに、得られた造粒粉にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ポリエチレングリコールなどの潤滑剤を少量添加すると、さらに流動性を向上させることができ有効である。

【0030】造粒後の工程、すなわち、成形、焼結、熱処理などの条件、方法は公知のいずれの粉末冶金的手段を採用することができる。以下に好ましい条件の一例を示す。成形は、公知のいずれの成形方法でも採用できるが、圧縮成形で行うことが最も好ましく、その圧力は0.3～2.0T<sub>on</sub>/cm<sup>2</sup>が好ましい。また、複雑形状品を成形する場合には、スプレー造粒粉は流動性に優れているために、多段プレス機により成形することができ、かなり複雑な形状のものまで対応できる。

【0031】成形後、焼結前において、真空中で加熱する一般的な方法や、水素流気中で100℃～200℃/時間で昇温し、300℃～800℃で1～2時間保持する方法などにより脱バインダー処理を行うことが好ましい。特に、磁気特性の優れたセンダスト合金を作製する場合には、焼結後の残留酸素量と残留炭素量を低減するために、水素流気中で脱バインダー処理を施すことが不可欠である。300℃以下の温度では、脱バインダーが十分でなく、バインダーを完全に除去できず、高純度の焼結体が得られない。また、800℃を越える温度では原料粉末表面の不純物を除去する前に粉末同士の焼結が早く進行するために、不純物が除去できなくなる。

【0032】なお、金属射出成形体の場合と異なり、バインダー添加量が数分の一と少ないために、脱バインダー時の昇温スピードをバインダー無添加のものとほぼ同等のスピードに設定しても、特に割れ、フクレは発生しないので、金属射出成形に比べて高能率で生産対応できる利点がある。脱バインダー処理後は、真空中もしくは不活性ガス中で引き続いて加熱昇温して焼結を行うことが好ましく、800℃を越えてからの昇温速度は任意に選定すればよく、例えば100～300℃/時間など、公知の昇温方法を採用できる。

【0033】脱バインダー処理後の成形品の焼結並びに焼結後の熱処理条件は、選定した合金粉末に応じて適宜選定されるが、焼結並びに焼結後の熱処理条件としては、1100℃～1250℃、1～2時間保持する焼結工程、300℃～600℃、1～2時間保持する均一化処理工程が好ましい。

【0034】

【作用】この発明は、熱処理して歪み取りしたセンダスト系合金粉末にポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと水とからなるバインダーを添加、混練してスラリー状となし、0℃～10℃の低温で攪拌したスラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度20μm～400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて、成形、脱脂、焼結することにより、バインダーと滑剤の効果により優れた潤滑性とも相まって、粉体の流動性が格段に向上升し、成形サイクルが向上するとともに、成形体密度を低下させることもなく、焼結後の寸法精度にも優れるため、厚肉形状や複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するセンダスト系焼結合金が得られる。さらに、この発明における造粒粉は、バインダーによって被覆されているために、大気中において酸化し難いので、成形工程における作業性が向上する利点も有する。

【0035】

【実施例】

実施例1

A15.4wt%、Si9.6wt%、残部Feからなる平均粒径4.3μmのガスマイズ粉を表1に示す

9

熱処理温度で A <sub>r</sub> ガス中で熱処理した後、該粉末に同表に示す種類および添加量のバインダー、水、滑剤などを添加して、同表に示す搅拌温度で各 5 時間搅拌スラリーを作製した。該スラリーをチャンバー内を窒素ガスで置換して酸素濃度を 0. 5 % まで低下させた密閉式のディスク回転型スプレードライヤー装置により、熱風入口温度を 100 °C、熱風出口温度を 40 °C に設定して造粒を行った。

【0036】該造粒粉をプレス機を用いて、圧力1T・n/cm<sup>2</sup>で10mm×15mm×厚み10mmの形状に成形した後、水素流気中で室温から表1に示す温度までを昇温速度100°C/時で加熱する脱バインダー処理を行い、引き続いて真空中で1200°Cまで昇温し2時間保持する焼結を行って焼結体を得た。焼結後の均一化熱処理は水素中で500°Cの温度で2時間行った。また、この時磁気特性測定用サンプルとして30φ×24φ×5tのリングをプレス成形して同時に脱脂、焼結処理を行った。焼結後の均一化熱処理は、500°Cの温度で2時間行った。

【0037】次に、直流磁気特性をB-Hトレーサー(AUTOMATIC D. C. B-H CURVE S TRACER)によって測定し、表2に記載するごとく、0.010eにおける初透磁率 $\mu_{0.01}$ 、保磁力Hc、100eにおける磁束密度B<sub>10</sub>の値を得た。造粒粉の流動性、焼結体の相対密度、残留酸素量と残留炭素量、磁気特性を表2に示す。ここでは相対密度はセンダストのインゴットの密度を真密度として用いた。なお、流動性は内径8mmのロート管を100gの原料粉が自然落下し通過するまでに要した時間で測定した。ここで流動性は20秒以下を目標とした。また、造粒粉の粒度はメッシュで櫛通しして重量を平均した値である。また、得られた焼結体には、ワレ、ヒビ、変形などはまったく見られなかった。表1、2における比較例は、製造条件がこの発明の限定条件外の場合である。

### 【0038】实施例2

実施例 1 の原料粉末を Ar ガス中で 400°C × 2 時間の

熱処理を行った後、表3に示す種類及び添加量のバインダー、水、滑剤などを添加して、5℃の攪拌温度で5時間攪拌しスラリーを作製した。該スラリーを実施例1と同一条件でスプレー造粒を行った。該造粒粉をプレス機を用いて、圧力1T $\text{on}/\text{cm}^2$ で10mm×15mm×厚み10mmの形状に成形した後、水素流気中で室温から500℃までを昇温速度100℃/時で加熱する脱バインダー処理を行い、引き続いて真空中で1200℃まで昇温し2時間保持する焼結を行って焼結体を得た。

10 焼結後の均一化熱処理は水素中で 500°C の温度で 2 時間行った。また、この時、磁気特性測定用サンプルとして  $30\phi \times 24\phi \times 5t$  のリングをプレス成形して同時に脱脂、焼結処理を行った焼結後の均一化熱処理は、500°C で 2 時間行った。次に、直流磁気特性測定は実施例 1 と同一条件で行った。造粒粉の流动性、焼結体の相対密度、残留酸素量と残留炭素量、磁気特性を表 4 に示す。測定方法は実施例 1 に準じて行った。なお、得られた焼結体には、ワレ、ヒビ、変形などはまったく見られなかった。表 3, 4 における比較例は、製造条件がこの

20 発明の限定条件外の場合である。

【0039】比較のため、実施例1の表1のNo. 2の原料粉末をスプレー造粒せずに圧力  $1 \text{ Ton/cm}^2$  で  $10 \times 15 \times 10$  (厚) mmの形状にプレス成形した後、水素流気中で室温から  $500^\circ\text{C}$  までを昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{時}$  で加熱する脱バインダー処理を行い、引き続いて真空中で  $1200^\circ\text{C}$  まで昇温し2時間保持する焼結を行って焼結体を得た。また、得られた焼結体には、ワレ、ヒビ、変形などはまったく見られなかった。なお、磁気特性用のリング成形体はセンダストの粉末が硬く

30 て、延展性がないために、バインダー無添加では成形体強度が弱すぎて成形できなかった。焼結体の相対密度、残留酸素量と残留炭素量を表4の比較例N o. 33に示す。

[0040]

【表 1】

| No.         | 原料粉末<br>の熱処理<br>(℃)×2H | バインダー       |              |               | 溶剤              |              | スラリー<br>搅拌温度<br>(℃) | 平均粒度<br>(μm) | 水素中の<br>脱脂温度<br>(℃) |
|-------------|------------------------|-------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|
|             |                        | 種類          | 添加量<br>(wt%) | 水含有量<br>(wt%) | 種類              | 添加量<br>(wt%) |                     |              |                     |
| 実<br>施<br>例 | 1 300                  | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 80           | 500                 |
|             | 2 500                  | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 74           | 500                 |
|             | 3 800                  | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 80           | 500                 |
|             | 4 500                  | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 10                  | 78           | 500                 |
|             | 5 500                  | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 80           | 300                 |
|             | 6 500                  | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 76           | 800                 |
| 比<br>較<br>例 | 20 150                 | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 78           | 500                 |
|             | 21 900                 | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 78           | 500                 |
|             | 22 500                 | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 15                  | 71           | 500                 |
|             | 23 500                 | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 20                  | 75           | 500                 |
|             | 24 500                 | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 82           | 150                 |
|             | 25 500                 | ポリビニールアルコール | 1.0          | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.10<br>0.10 | 5                   | 83           | 900                 |

【0041】

【表2】

| No.         | 流动性<br>(秒) | 残留酸素量<br>ppm | 残留炭素量<br>ppm | 相対密度<br>% | 磁気特性                |         |                                     |
|-------------|------------|--------------|--------------|-----------|---------------------|---------|-------------------------------------|
|             |            |              |              |           | B <sub>10</sub> (G) | iHc(Oe) | μ <sub>0.01</sub> × 10 <sup>3</sup> |
| 実<br>施<br>例 | 1 19       | 290          | 80           | 98        | 10900               | 0.04    | 29                                  |
|             | 2 18       | 220          | 90           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
|             | 3 17       | 220          | 80           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
|             | 4 18       | 220          | 90           | 98        | 10800               | 0.05    | 30                                  |
|             | 5 19       | 230          | 90           | 98        | 10900               | 0.04    | 29                                  |
|             | 6 17       | 200          | 80           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
| 比<br>較<br>例 | 20 23      | 210          | 80           | 98        | 10900               | 0.05    | 28                                  |
|             | 21 24      | 230          | 80           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
|             | 22 17      | 380          | 110          | 98        | 10600               | 0.06    | 10                                  |
|             | 23 17      | 510          | 120          | 97        | 10600               | 0.07    | 16                                  |
|             | 24 18      | 780          | 420          | 96        | 10700               | 0.10    | 12                                  |
|             | 25 18      | 190          | 80           | 95        | 10700               | 0.08    | 20                                  |

【0042】

【表3】

| No. | 原料粉末<br>の熱処理<br>(℃) | バインダー                    |              |               | 滑 剤             |              | スラリー<br>搅拌温度<br>(℃) | 平均粒度<br>(μm) | 水素中の<br>脱脂温度<br>(℃) |
|-----|---------------------|--------------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|
|     |                     | 種類                       | 添加量<br>(wt%) | 水含有量<br>(wt%) | 種類              | 添加量<br>(wt%) |                     |              |                     |
| 7   | 400                 | ポリビニールアルコール              | 0.10         | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.05<br>0.05 | 5                   | 56           | 500                 |
| 8   | "                   | "                        | 0.50         | 35            | "               | "            | "                   | 64           | "                   |
| 9   | "                   | "                        | 1.00         | 35            | "               | 0.10<br>0.10 | "                   | 82           | "                   |
| 10  | "                   | "                        | 2.00         | 36            | "               | "            | "                   | 104          | "                   |
| 11  | "                   | メチルセルロース                 | 0.50         | 35            | "               | 0.05<br>0.05 | "                   | 60           | "                   |
| 12  | "                   | "                        | 1.00         | 35            | "               | 0.10<br>0.10 | "                   | 75           | "                   |
| 13  | "                   | ポリアクリルアミド                | 1.00         | 35            | "               | 0.10<br>0.10 | "                   | 98           | "                   |
| 14  | "                   | ポリビニールアルコール<br>メチルセルロース  | 0.50<br>0.50 | 35            | "               | "            | "                   | 80           | "                   |
| 15  | "                   | "                        | 0.75<br>0.75 | 36            | "               | "            | "                   | 94           | "                   |
| 16  | "                   | ポリビニールアルコール<br>ポリアクリルアミド | 0.75<br>0.75 | 36            | "               | "            | "                   | 110          | "                   |
| 17  | "                   | メチルセルロース<br>ポリアクリルアミド    | 0.75<br>0.75 | 36            | "               | "            | "                   | 102          | "                   |
| 26  | 400                 | ポリビニールアルコール              | 0.05         | 35            | グリセリン<br>ステアリン酸 | 0.05<br>0.05 | 5                   | 28           | 500                 |
| 27  | "                   | ポリビニールアルコール              | 3.00         | 37            | "               | 0.10<br>0.10 | "                   | 120          | "                   |
| 28  | "                   | メチルセルロース                 | 3.00         | 37            | "               | 0.10<br>0.10 | "                   | 93           | "                   |
| 29  | "                   | ポリアクリルアミド                | 3.00         | 37            | "               | 0.10<br>0.10 | "                   | 141          | "                   |
| 30  | "                   | ポリビニールアルコール<br>メチルセルロース  | 1.50<br>1.50 | 37            | "               | "            | "                   | 113          | "                   |
| 31  | "                   | ポリビニールアルコール<br>ポリアクリルアミド | 1.50<br>1.50 | 37            | "               | "            | "                   | 122          | "                   |
| 32  | "                   | メチルセルロース<br>ポリアクリルアミド    | 1.50<br>1.50 | 37            | "               | "            | "                   | 124          | "                   |

【0043】

【表4】

| No. | 流動性<br>(秒) | 残留酸素量<br>ppm | 残留炭素量<br>ppm | 相対密度<br>% | 磁気特性                |         |                                     |
|-----|------------|--------------|--------------|-----------|---------------------|---------|-------------------------------------|
|     |            |              |              |           | B <sub>10</sub> (G) | iHc(Oe) | p <sub>0.01</sub> × 10 <sup>5</sup> |
| 7   | 19         | 220          | 80           | 98        | 10900               | 0.05    | 28                                  |
| 8   | 18         | 230          | 80           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
| 9   | 17         | 220          | 90           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
| 10  | 16         | 250          | 100          | 98        | 10800               | 0.05    | 27                                  |
| 11  | 19         | 210          | 80           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
| 12  | 18         | 230          | 90           | 98        | 10900               | 0.05    | 27                                  |
| 13  | 19         | 210          | 80           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
| 14  | 19         | 230          | 80           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
| 15  | 16         | 220          | 90           | 98        | 10900               | 0.05    | 27                                  |
| 16  | 17         | 310          | 160          | 97        | 10800               | 0.05    | 27                                  |
| 17  | 17         | 230          | 90           | 98        | 10900               | 0.04    | 30                                  |
| 26  | 85         | 210          | 80           | 98        | 10900               | 0.05    | 27                                  |
| 27  | 14         | 510          | 190          | 95        | 10600               | 0.07    | 22                                  |
| 28  | 16         | 460          | 210          | 95        | 10600               | 0.07    | 21                                  |
| 29  | 15         | 520          | 180          | 95        | 10500               | 0.08    | 18                                  |
| 30  | 15         | 550          | 200          | 94        | 10500               | 0.07    | 20                                  |
| 31  | 16         | 610          | 230          | 93        | 10400               | 0.08    | 13                                  |
| 32  | 14         | 590          | 220          | 93        | 10400               | 0.09    | 17                                  |
| 33  | -          | 180          | 80           | 99        | 10900               | 0.04    | 30                                  |

【0044】

【発明の効果】実施例から明らかのように、センダスト 50

の合金粉末を真空中もしくは不活性ガス中で300℃～

800℃の温度で熱処理した後、ポリビニールアルコ

15

ル、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと水とからなるバインダーを添加、混練し、攪拌してスラリー状となし、該スラリーを0°C～10°Cの温度に冷却して攪拌した後、スプレードライヤー装置により平均粒径20～400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いてプレス成形し、水素流気中で特定温度条件にて脱脂を行った後、真空中もしくは不活

16

性ガス中で焼結する粉末冶金法により、焼結密度が高く、磁気特性の優れた焼結体が得られることがわかつた。該造粒粉は非常に流動性が良好であるために、多段プレス成形により複雑形状の成形体を作製することができる、今後センダストの用途が拡大されると考えられる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 22 C 38/00

38/06

H 01 F 1/22

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成13年11月9日(2001.11.9)

【公開番号】特開平8-60288

【公開日】平成8年3月5日(1996.3.5)

【年通号数】公開特許公報8-6003

【出願番号】特願平6-212185

【国際特許分類第7版】

C22C 33/02

B22F 3/02

C22C 38/00 303  
304

38/06

H01F 1/22

【F I】

C22C 33/02 N

38/00 303 T  
304

38/06

B22F 3/02 M

H01F 1/22

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月19日(2001.3.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】ところが、この発明の対象とするセンダスト焼結合金の場合は、焼結を真空もしくは不活性ガス中で行う必要があるために、最適な脱脂条件で処理しなければ、当然焼結体中に酸素及び炭素が残留し、焼結密度が低下すると同時に磁気特性も劣化するので、容易には前述のフェライトの製造法は適用できない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】センダスト系合金粉末と上記のバインダーとを添加、混練して0℃～10℃の低温でスラリー状となし、該スラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度が20μm～400μmになるようにして得られた造粒粉を用いて成形することにより、造粒粉は十分な結合力を有し、バインダーと滑剤の効果による優れた潤滑性とも相まって、粉体の流動性が格段に向上し、成形体密度のバラツキや成形機の寿命を低下させることもな

く、焼結後の寸法精度にも優れ、厚肉形状や複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するセンダスト系焼結合金が効率よく得られることを知見し、この発明を完成した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】センダスト系合金粉末の製造方法も、溶解・粉化法、ガスマトマイズ法、水アトマイズ法などの公知の方法を適宜選定することができる。しかしこれらの粉末は、作業段階で粉末粒子に急冷、衝撃あるいは酸化などにより内部歪みまたは表面歪みが加わっているために、これら粉末に直接バインダーなどを添加して造粒すると、バインダーと金属粉末との界面に電気二重層が形成され、静電気により造粒後の造粒粉の流動性が著しく低下する。このために造粒前に粉末の歪みを除去する熱処理工程を取り入れる必要がある。真空中もしくは不活性ガス中での熱処理温度は、300℃未満では歪み取りが十分でなく、800℃を越える温度では粉末の一部が溶着し始めるので、熱処理温度は300℃～800℃の温度が好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】次に、直流磁気特性をB-Hトレーサー(AUTOMATIC D. C. B-H CURVE S-TRACER)によって測定し、表2に記載するごとく、0.01Oeにおける初透磁率 $\mu_{0.01}$ 、保磁力Hc、100Oeにおける磁束密度B<sub>10</sub>の値を得た。造粒粉の流動性、焼結体の相対密度、残留酸素量と残留炭素量、磁気特性を表2に示す。ここでは相対密度はセンダストのインゴットの密度を真密度として用いた。なお、流動性は内径8mmのロート管を100gの原料粉が自然落下し通過するまでに要した時間で測定した。ここで流動性は20秒以下を目標とした。また、造粒粉の粒度はメッシュで篩通しして重量で平均した値である。また、得られた焼結体には、ワレ、ヒビ、変形などはまったく見られなかった。表1、2における比較例は、製造条件がこの発明の限定条件外の場合である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】

【発明の効果】実施例から明らかなように、センダストの合金粉末を真空中もしくは不活性ガス中で300°C~800°Cの温度で熱処理した後、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと水とからなるバインダーを添加、混練してスラリー状となし、該スラリーを0°C~10°Cの温度に冷却して攪拌した後、スプレードライヤー装置により平均粒径20~400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いてプレス成形し、水素流気中で特定温度条件にて脱脂を行った後、真空中もしくは不活性ガス中で焼結する粉末冶金法により、焼結密度が高く、磁気特性の優れた焼結体が得られることがわかった。該造粒粉は非常に流動性が良好であるために、多段プレス成形により複雑形状の成形体を作製することができるので、今後センダストの用途が拡大されると考えられる。